

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q76963

Takayuki ARAKI, et al.

Appln. No.: 10/644,953

Group Art Unit: 1713

Confirmation No.: 6799

Examiner: To Be Assigned

Filed: August 21, 2003

For: FLUORINE-CONTAINING ETHYLENIC MONOMER HAVING HYDROXYL GROUP
OR FLUOROALKYL CARBONYL GROUP AND FLUORINE-CONTAINING
POLYMER PREPARED BY POLYMERIZATION OF SAME

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which claims to
priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to
acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Abraham J. Rosner
Registration No. 33,276

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: JAPAN 2001-04928
JAPAN 2001-049248

Date: October 10, 2003

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 1 年 2 月 2 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 1 - 0 4 9 2 4 9
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 1 - 0 4 9 2 4 9]

出 願 人 ダイキン工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 7 7 4 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 JP-12579

【提出日】 平成13年 2月23日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C07C 49/167

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 荒木 孝之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社
淀川製作所内

【氏名】 小松 雄三

【特許出願人】

【識別番号】 000002853

【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100065226

【弁理士】

【氏名又は名称】 朝日奈 宗太

【電話番号】 06-6943-8922

【選任した代理人】

【識別番号】 100098257

【弁理士】

【氏名又は名称】 佐木 啓二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001627

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書, 1 ,

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9806918

【プルーフの要否】 要

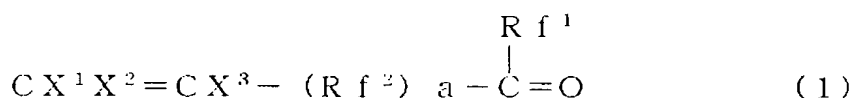
【書類名】 明細書

【発明の名称】 フルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素単量体

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)：

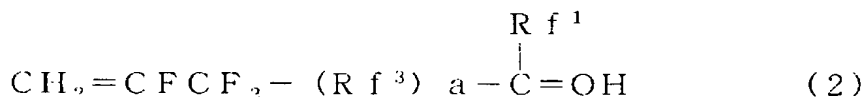
【化1】



(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なりHまたはF； X^3 はH、F、Clまたは CF_3 ； Rf^1 は炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； Rf^2 は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1)で表される含フッ素エチレン性単量体。

【請求項2】 式(2)：

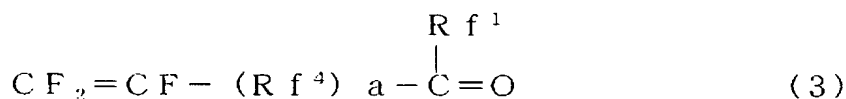
【化2】



(式中、 Rf^1 は炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； Rf^3 は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1)で表される含フッ素エチレン性単量体。

【請求項3】 式(3)：

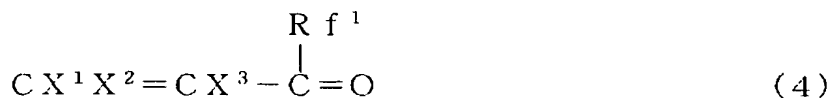
【化3】



(式中、 Rf^1 は炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； Rf^4 は炭素数1～39の含フッ素アルキレン基または炭素数1～99のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1)で表される含フッ素エチレン性単量体。

【請求項 4】 式 (4) :

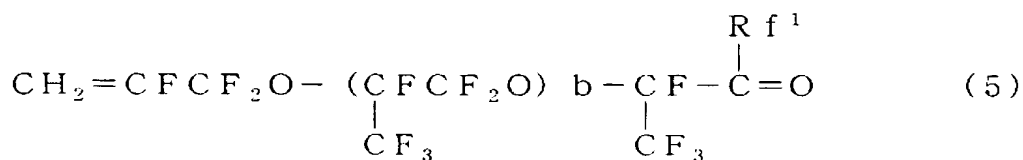
【化 4】 , , ,



(式中、X¹およびX²は同じかまたは異なりHまたはF；X³はH、F、ClまたはCF₃；R f¹は炭素数1～20のパーフルオロアルキル基)で表される含フッ素エチレン性単量体。

【請求項 5】 式 (5) :

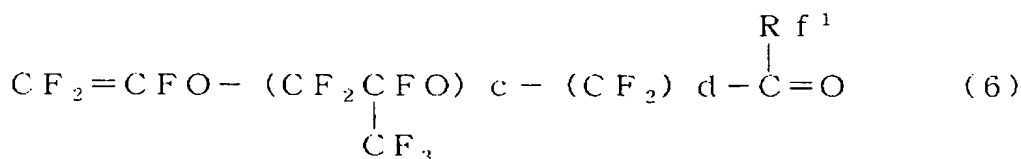
【化 5】



(式中、R f¹は炭素数1～20のパーフルオロアルキル基；bは1～13の整数)で表される含フッ素エチレン性単量体。

【請求項 6】 式 (6) :

【化 6】



(式中、R f¹は炭素数1～20のパーフルオロアルキル基；cは1～13の整数；dは1～5の整数)で表される含フッ素エチレン性単量体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は重合性、特にラジカル重合性の良好な新規なフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素単量体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

本発明のフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体は、良好なラジカル重合性の炭素－炭素二重結合を有するとともに、他端でカルボニル基を有しそのカルボニル炭素に含フッ素アルキル基が結合したフルオロアルキルケトンであり、文献未載の新規化合物である。本発明のフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体は単独重合をすることもできるが、他の単量体、特にフルオロアルキルカルボニル基を含有しない含フッ素エチレン性単量体との共重合も可能である。したがって、（共）重合して得られる含フッ素重合体も新規化合物である。

【0003】

本発明の新規含フッ素エチレン性単量体および重合体中に存在するフルオロアルキルカルボニル基は従来のカルボニル基に比べて酸反応性が高く、たとえば酸加水分解により容易にヘミアセタールを生成する。さらに従来、ヘミアセタールは不安定で単量体または重合体骨格中に安定に存在させるのは困難であったが、本発明によるとヘミアセタール基を安定した形で含フッ素エチレン性単量体および含フッ素重合体に導入できるので、含フッ素重合体に種々の機能を付与できる。

【0004】

さらにこの新規含フッ素エチレン性単量体を（共）重合して得られる含フッ素重合体は、透明性（特に真空紫外領域の透明性）が高く屈折率が低いこと、さらに水性媒体やアルカリ性の水性媒体に対して親和性または溶解性が高いことを見出した。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、フルオロアルキルカルボニル基含有し、さらに重合性の良好な炭素－炭素二重結合を有する新規な含フッ素エチレン性単量体、および該単量体を構造単位とする新規な含フッ素重合体を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

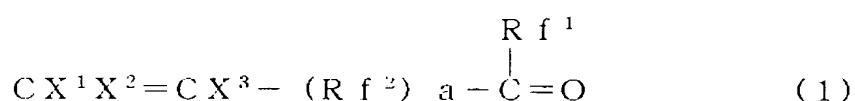
すなわち本発明の第一は、新規なフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体に関する。

【0007】

本発明のフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体は、式(1)：

【0008】

【化7】



【0009】

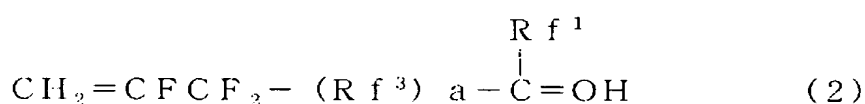
(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なりHまたはF； X^3 はH、F、Clまたは CF_3 ； Rf^1 は炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； Rf^2 は炭素数2～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100でかつ炭素原子と酸素原子の合計が2以上のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1)で表される含フッ素単量体である。

【0010】

なかでも、式(2)：

【0011】

【化8】



【0012】

(式中、 Rf^1 は式(1)と同じ； Rf^3 は炭素数1～39の含フッ素アルキレン基または炭素数1～99のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1)で表される含フッ素エチレン性単量体が、単独重合性、およびテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンなどのフルオロアルキルカルボニル基を含

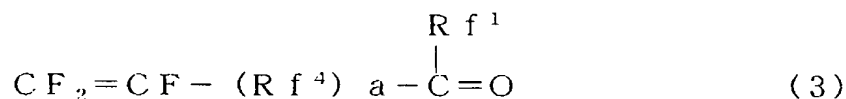
有しない含フッ素エチレン性単量体との共重合性が良好な点で好ましい。

【0013】

また、式(3)：

【0014】

【化9】



【0015】

(式中、 Rf^1 は式(1)と同じ、 Rf^4 は炭素数2～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基； a は0または1)で表される含フッ素エチレン性単量体が、前記テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデンなどのカルボニル基不含有含フッ素エチレン性単量体との共重合性が良好な点で好ましい。

【0016】

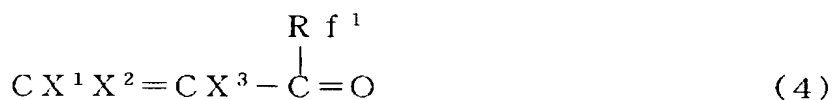
なお、式(1)、(2)および(3)において a は0または1であり、これは Rf^2 、 Rf^3 、 Rf^4 を有していても、有していなくてもよいことを示す。

【0017】

$a=0$ の場合、具体的には式(4)：

【0018】

【化10】

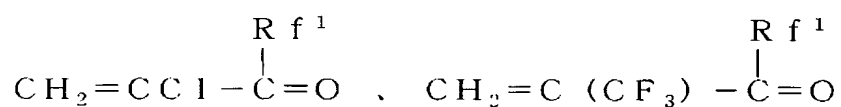
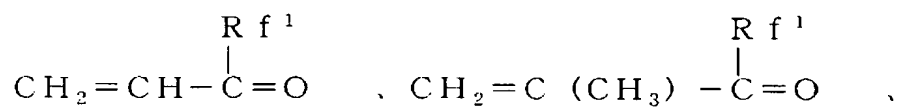
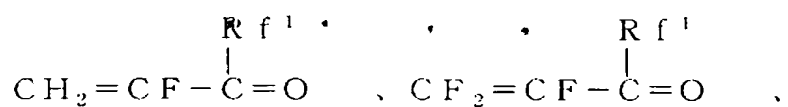


【0019】

(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なりHまたはF； X^3 はH、F、 Cl または CF_3 ； Rf^1 は式(1)と同じ)で表される単量体であり、より具体的には

【0020】

【化 11】



【0021】

などがあげられる。

【0022】

式(1)、(2)および(3)において、 $a=1$ の場合、 Rf^2 および Rf^4 は炭素数2～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、 Rf^3 は炭素数2～39の含フッ素アルキレン基または炭素数1～99のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基から選ばれるものである。

【0023】

Rf^2 および Rf^4 の含フッ素アルキレン基の具体例は、

【0024】

【化 1 2】

— (CF₂)_{n1}— (n1 は 2 以上の整数)、

— (CF₂ $\overset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CF}}}$)_{n2}—、— (CF₂CFC1)_{n2}—、

— (CH₂CF₂)_{n2}—、— (CF₂CH₂)_{n2}— (n2 は 2 以上の整数)、

— (CF₂)_{n3}(CF₂ $\overset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CF}}}$)_{n4}—、— (CF₂)_{n3}(CF₂CFC1)_{n4}—、

— (CF₂)_{n3}(CH₂)_{n4}— (n3、n4 は 1 以上の整数)、

【0025】

などが好ましくあげられる。

【0026】

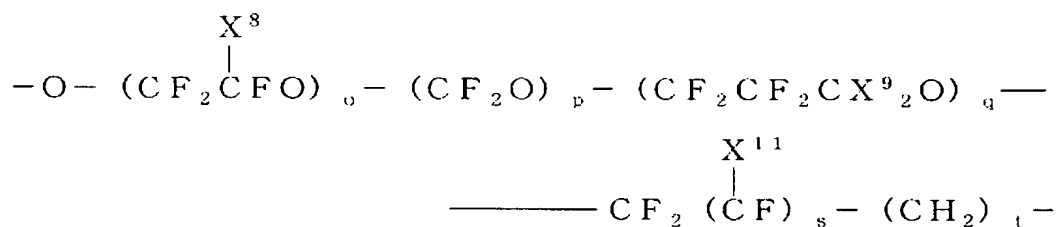
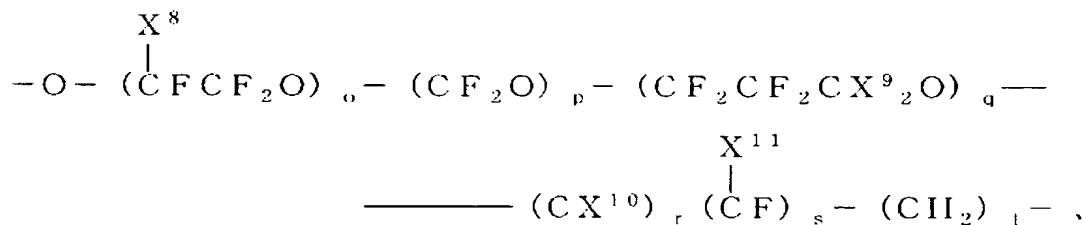
Rf³の含フッ素アルキレン基の具体例は、Rf²およびRf⁴と同じのものほか、— (CF₂)_{n1}— (n1 は 1 以上の整数) が好ましくあげられる。

【0027】

Rf³、Rf⁴、Rf⁵がエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基のときの具体例は、

【0028】

【化 1 3】



【0029】

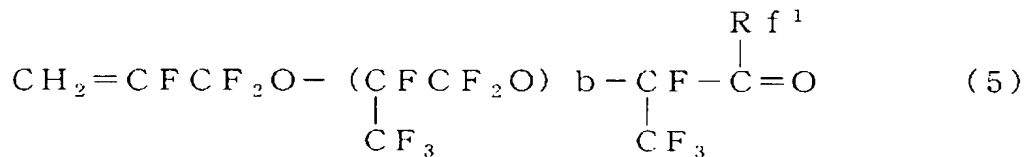
(式中、 X^8 および X^{11} は同じかまたは異なりFまたは CF_3 ； X^9 および X^{10} は同じかまたは異なりHまたはF； $o+p+q$ は1～30； r は0または1； s および t は0または1)などがあげられる。

【0030】

さらに、本発明において $a=1$ の場合のフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体としては、式(5)：

【0031】

【化14】

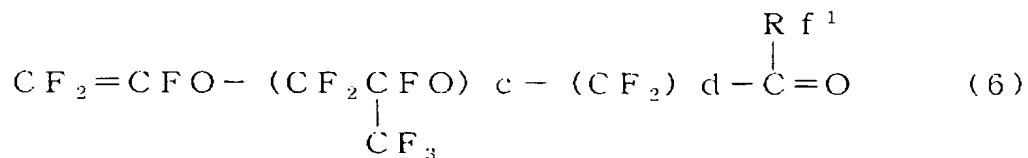


【0032】

(式中、 R^{f1} は式(1)と同じ； b は1～13の整数)、または式(6)：

【0033】

【化15】



【0034】

(式中、 R^{f1} は式(1)と同じ； c は1～13の整数、 d は1～5の整数)で表される含フッ素エチレン性単量体が好ましい具体例としてあげられる。

【0035】

式(1)～式(6)のフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体において、 R^{f1} および R^{f2} はパーフルオロアルキル基であり、具体的には、

【0036】

【化16】

$F(CF_2)_{n1}$ ($n1$ は1~20の整数)、

$F(CF_2 \overset{CF_3}{\underset{|}{CF}})_{n2}$ ($n2$ は1~6の整数)、

$F(CF_2)_{n3} (CF_2 \overset{CF_3}{\underset{|}{CF}})_{n4}$

($n3$ と $n4$ は炭素原子の合計数を20以内とする整数)

【0037】

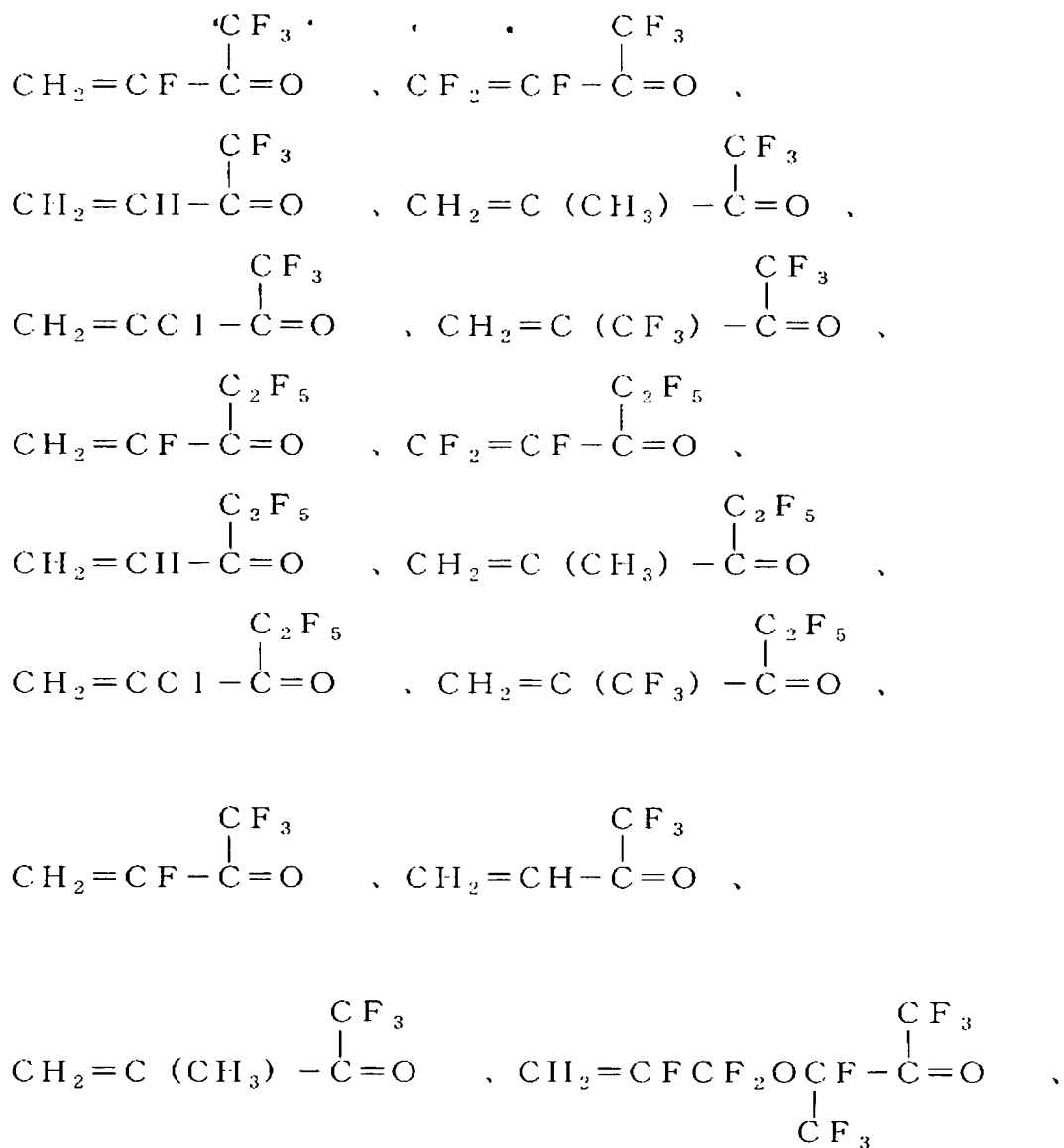
があげられ、なかでも、 CF_3 、 C_2F_5 、 C_3F_7 、 C_4F_9 、 $(CF_3)_2CF$ などが好ましい具体例としてあげられる。

【0038】

本発明のフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体のさらに詳しい具体例としては、

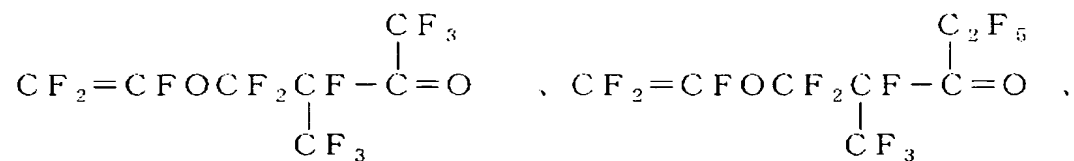
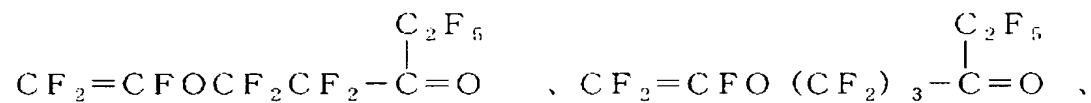
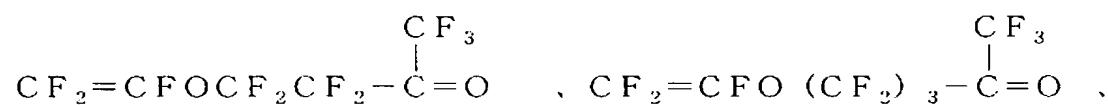
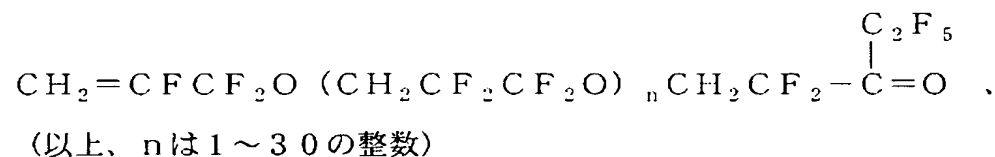
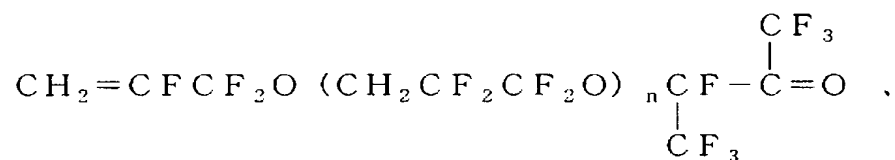
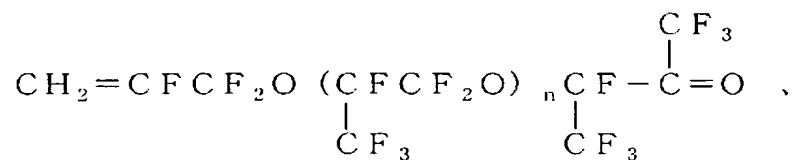
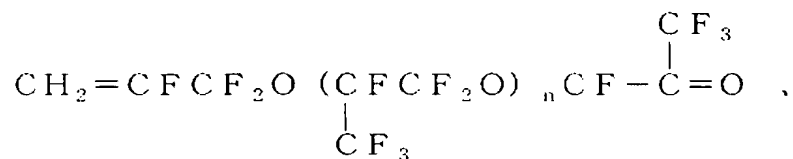
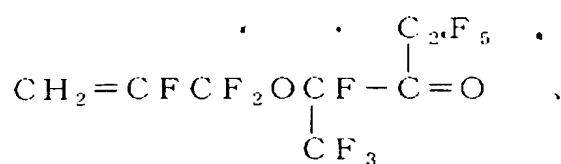
【0039】

【化 17】



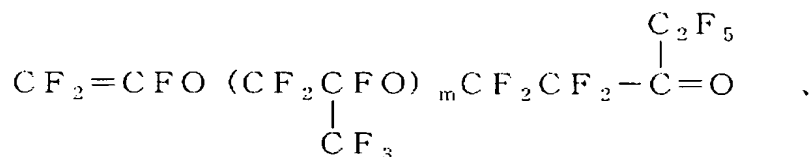
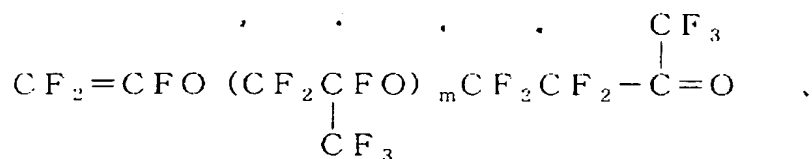
【0040】

【化 18】

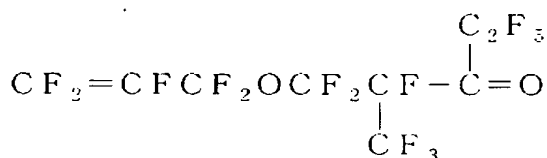
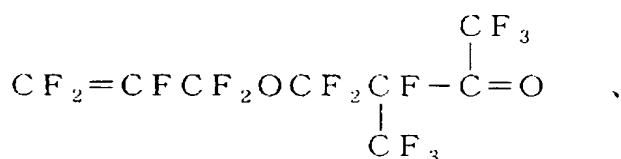
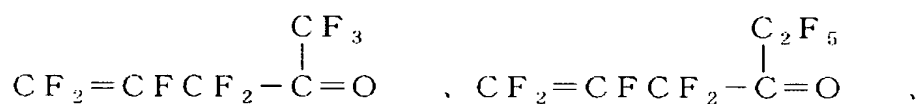


【0041】

【化 19】



(以上、mは1～30の整数)



【0042】

などが好ましくあげられる。

【0043】

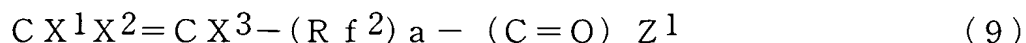
本発明のフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体を得るためには種々の方法が採用でき、いかなる方法であってもよい。

【0044】

なかでも、以下の方法が好ましい製造法である。

【0045】

式(9)：



(式中、 Z^1 は OR^1 (R^1 は炭素数1～10の炭化水素基) またはハロゲン原子； X^1 、 X^2 、 X^3 、 Rf^2 および a は式(1)と同じ) で表されるカルボキシエステル基または酸ハライド基を有する含フッ素単量体を出発原料として、これに式(10)：



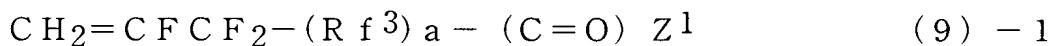
(式中、 M^1 はMg、Ca、Zn、Cd、Hg、Co、MnおよびCuよりなる群から選ばれる金属原子； M^2 はアルカリ金属原子； X^4 はハロゲン原子； Rf^1 は式(1)と同じ) で表される有機金属化合物を式(9)の単量体に対し等モル～小過剰(たとえば1～1.2倍モル) させることによって得ることができる。

【0046】

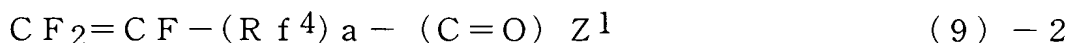
式(9)において Z^1 の好ましい具体例として、 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 、F、Cl、Br、Iなどがあげられ、なかでも OCH_3 、 OC_2H_5 、FおよびClが特に好ましい。

【0047】

式(9)の単量体の具体例としては、



(式中、 Z^1 は式(9)と同じ； Rf^3 および a は式(2)と同じ) または



(式中、 Z^1 は式(9)と同じ； Rf^4 および a は式(3)と同じ)

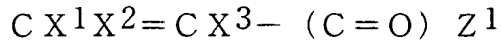
で表される単量体があげられる。

【0048】

式(9)、(9)-1および(9)-2において a は0または1である。すなわち、 Rf^2 、 Rf^3 および Rf^4 は有していても、有していなくてもよいことを示す。

【0049】

式(9)において $a=0$ の場合、具体的には、



(式中、 Z^1 は式(9)と同じ； X^1 、 X^2 および X^3 は式(4)と同じ)で表される単量体であり、より具体的には、

$CH_2=CF-(C=O)Z^1$ 、 $CF_2=CF-(C=O)Z^1$ 、
 $CH_2=CH-(C=O)Z^1$ 、 $CH_2=C(CH_3)-(C=O)Z^1$ 、
 $CH_2=CCl-(C=O)Z^1$ 、 $CH_2=C(CF_3)-(C=O)Z^1$
 などがあげられる。

【0050】

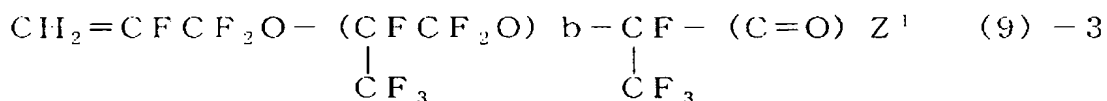
式(9)、(9)-1および(9)-2において、 $a=1$ の場合、 Rf^2 および Rf^4 は炭素数2～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基、 Rf^3 は炭素数2～39の含フッ素アルキレン基または炭素数1～99のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基から選ばれるものであり、前記の式(1)～(3)で記載したものと同様なものが好ましい具体例としてあげられる。

【0051】

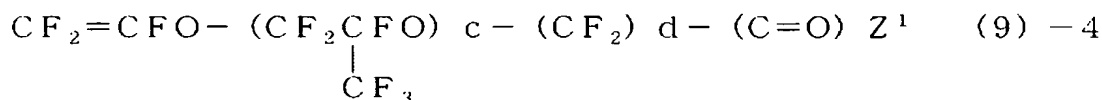
なかでも、本発明の $a=1$ の場合の式(9)の含フッ素エチレン性単量体としては、

【0052】

【化20】



(式中、 Z^1 は式(9)と同じ、 b は1～13の整数)



(式中、 Z^1 は式(9)と同じ、 c は1～13の整数、 d は1～5の整数)

【0053】

が好ましい具体例としてあげられる。

【0054】

これらの式(9)の含フッ素エチレン性単量体と反応させる式(10)の有機金属化合物において M^1 および M^2 は前記と同じ金属原子から選ばれるが、なかでもMg、ZnおよびLiが式(9)の単量体中のカルボキシエステル基や酸ハライド基との反応性が良好な点で、また式(10)の化合物自体の安定性が良好な点で好ましい。 X^4 はハロゲン原子から選ばれるが、なかでも、I、BrおよびClが好ましく、IおよびBrがより好ましい。

【0055】

式(10)の有機金属化合物の好ましい具体例としては、 Rf^1MgI 、 Rf^1MgBr 、 Rf^1ZnI 、 Rf^1ZnBr などがあげられる。

【0056】

さらに、より具体的には CF_3MgI 、 C_2F_5MgI 、 C_4F_9MgI 、 CF_3MgBr 、 C_2F_5MgBr 、 C_4F_9MgBr 、 CF_3ZnI 、 C_2F_5ZnI 、 C_4F_9ZnI 、 CF_3Li 、 C_2F_5Li 、 C_4F_9Li などが好ましいものである。

【0057】

式(10)の化合物の合成は、目的とする式(10)の化合物の種類によって異なり、適宜選択される。たとえば式(11)：



(式中、 X^6 はハロゲン原子； Rf^1 は(10)と同じ)で表されるパーフルオロアルキルハライドと、式(10)の有機金属化合物に含まれる金属原子 M^1 または M^2 に相当する金属、たとえばマグネシウム、亜鉛、リチウムなどとの直接反応によっても得られる。この場合、ヨウ素、臭素、ヨウ化メチル、ヨウ化エチル、臭化エチルなどを触媒として少量添加するのが、反応がスムーズに開始できる点でより好ましい。

【0058】

また、あらかじめ公知の方法で製造した、式(12)：



(式中、 R^2 は炭素数1～10の炭化水素基； X^5 はハロゲン原子； M^1 および M^2

は式(10)の M^1 および M^2 と同じ)で表される有機金属化合物に式(11)のパーフルオロアルキルハライドを作用させることによって得ることができる。特に M^1 がマグネシウムである式(10)の化合物を目的とする場合、式(12)の有機金属化合物(M^1 がマグネシウム)を式(11)のパーフルオロアルキルハライドに作用させる方法が好ましい。

【0059】

式(12)の有機金属化合物の具体例としては、 CH_3MgI 、 CH_3MgBr 、 C_2H_5MgI 、 C_2H_5MgBr 、 C_4H_9MgI 、 C_4H_9MgBr 、 C_6H_5MgI 、 C_6H_5MgBr 、 $C_6H_5-CH_2MgI$ 、 $C_6H_5-CH_2MgBr$ 、 CH_3Li 、 C_2H_5Li 、 C_4H_9Li 、 C_6H_5Li 、 $C_6H_5-CH_2Li$ などが好ましくあげられる。

【0060】

式(10)の化合物の合成は、一般的に非プロトン性の極性溶媒、環式または非環式のエーテル系溶剤を反応溶剤として用いることが好ましい。

【0061】

具体的には、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、メチルーtertブチルエーテル、アセトニトリル、ベンゾニトリル、スルホラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどが好ましくあげられる。

【0062】

反応温度は、目的とする式(10)の化合物の種類によって適宜選択されるが、 $-80^{\circ}C \sim +120^{\circ}C$ が好ましく、なかでも $+10^{\circ}C$ 以下、特に $-10^{\circ}C$ 以下の低温で反応させるのが好ましい。

【0063】

本発明の式(1)～(6)のフルオロアルキルカルボニル基を有する含フッ素エチレン性単量体は、目的の構造に相当する式(9)のカルボキシエステル基または酸ハライド基とを有する含フッ素エチレン性単量体に上記の方法で得られた式(10)の化合物を反応させることによって得ることができる。

【0064】

式(9)の単量体と式(10)の化合物との反応は、一般的に非プロトン性の極性溶媒、環式または非環式のエーテル系溶剤を反応溶剤として用いることが好ましい。

【0065】

具体的には、テトラヒドロフラン、ジオキサン、モノグライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム、メチル-tert-ブチルエーテル、アセトニトリル、ベンズニトリル、スルホラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミドなどが好ましくあげられる。

【0066】

反応温度は、使用する式(9)の単量体や式(10)の化合物の種類、目的とするフルオロアルキルカルボニル基を有する含フッ素エチレン性単量体の種類によって異なり適宜選択されるが、 -80°C ～ $+120^{\circ}\text{C}$ が好ましく、なかでも $+10^{\circ}\text{C}$ 以下、特に -10°C 以下の低温で反応させるのが好ましい。

【0067】

反応時間は、使用する式(9)の単量体や式(10)の化合物の種類などにより異なり適宜選択されるが、10分間～100時間が好ましく、30分間～10時間がより好ましい。

【0068】

本発明の新規フルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体を(共)重合することにより、新規な含フッ素重合体を得ることができる。

【0069】

本発明の含フッ素重合体は、式(7)：



(式中、構造単位Mは前述した式(1)～(6)のいずれかから選ばれる本発明のフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体に由来する構造単位、構造単位Aは構造単位Mと共重合可能な単量体に由来する構造単位)であり、構造単位Mを0.1～100モル%、構造単位Aを0～99.9モル%含む数平均分子量500～1000000の含フッ素重合体である。

【0070】

つまり、側鎖末端にフルオロアルキルカルボニル基を有する特定の構造の新規な含フッ素エチレン性単量体の単独重合体、またはそのフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体を必須成分として有する共重合体である。

【0071】

本発明の含フッ素重合体において、フルオロアルキルカルボニル基を有する含フッ素エチレン性単量体の構造単位Mは前述の式(1)～(6)に記載の含フッ素エチレン性単量体から選ばれるものであり、具体例も前述の単量体と同様のものが好ましくあげられる。

【0072】

本発明の含フッ素重合体において構造単位Aは任意成分であり、構造単位Mと共重合し得る単量体であれば特に限定されず、目的とする含フッ素重合体の用途、要求特性などに応じて適宜選択すればよい。

【0073】

たとえば、つぎの構造単位が例示できる。

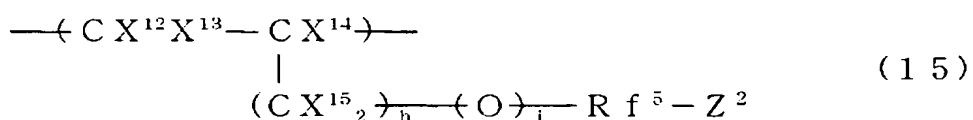
【0074】

①官能基を有する含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位(ただし、末端にフルオロアルキルカルボニル基を含有する本発明の含フッ素エチレン性単量体は除く。)

これらは、含フッ素重合体の屈折率を低く維持しながら、または透明性を高く維持しながら、基材への密着性や溶剤、特に汎用溶剤への溶解性を付与できる点で好ましく、そのほか架橋性などの機能を付与できる点で好ましい。官能基を有する好ましい含フッ素エチレン性単量体の構造単位は、一般式(15)：

【0075】

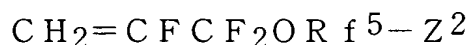
【化21】



【0076】

(式中、X¹²、X¹³およびX¹⁴は同じかまたは異なりHまたはF；X¹⁵はH、F

または CF_3 ; h は 0 ~ 2 の整数; i は 0 または 1; Rf^5 は炭素数 1 ~ 40 の含フッ素アルキレン基または炭素数 2 ~ 100 のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基; Z^2 は $-\text{OH}$ 、 CH_2OH 、 $-\text{COOH}$ 、カルボン酸誘導体、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、スルホン酸誘導体、エポキシ基またはシアノ基から選ばれるもの) で示される構造単位であり、なかでも



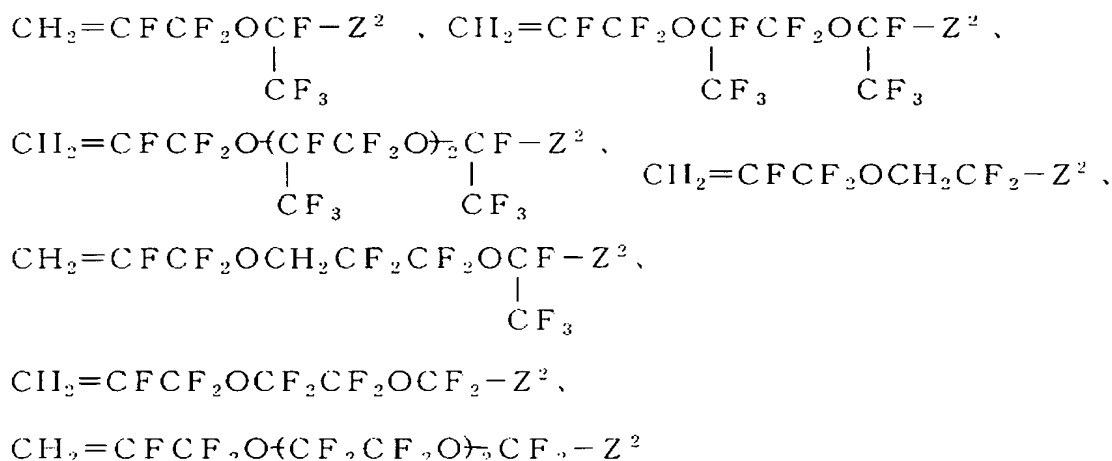
(式中、 Rf^5 および Z^2 は式 (15) と同じ) で表される単量体から誘導される構造単位が好ましい。

【0077】

より具体的には、

【0078】

【化22】

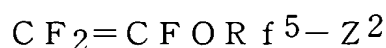


【0079】

などの含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位が好ましくあげられる。

【0080】

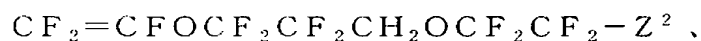
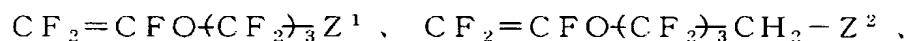
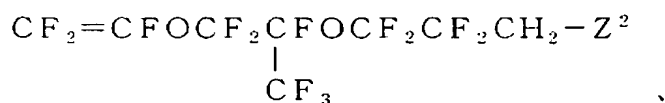
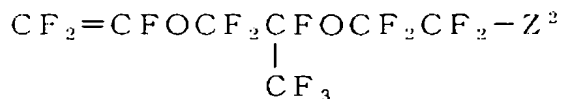
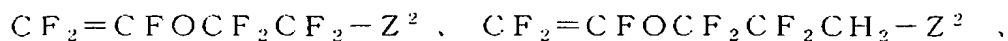
また、



(式中、 Rf^5 および Z^2 は式 (15) と同じ) で表される単量体から誘導される構造単位も好ましく例示でき、より具体的には、

【0081】

【化23】



【0082】

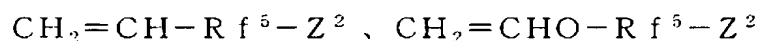
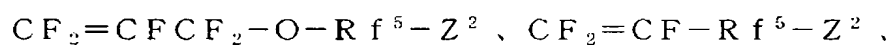
などの単量体から誘導される構造単位があげられる。

【0083】

その他、官能基含有含フッ素エチレン性単量体としては、

【0084】

【化24】



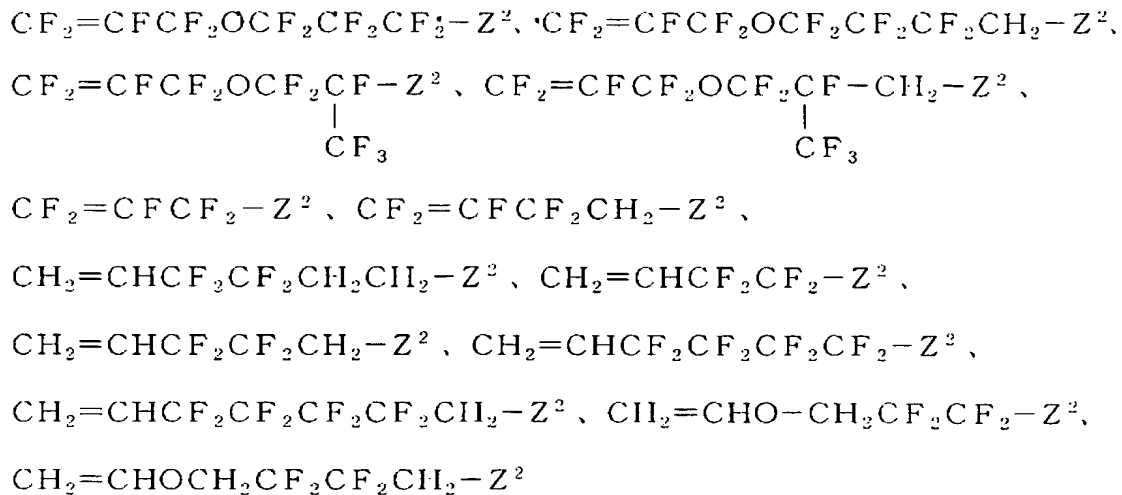
(Rf⁵は式(15)と同じ)

【0085】

などがあげられ、より具体的には、

【0086】

【化 2 5】



【0087】

などがあげられる。

【0088】

②官能基を含まない含フッ素エチレン性単量体から誘導される構造単位

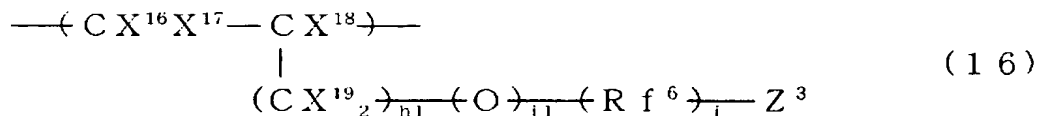
これらは含フッ素重合体の屈折率を低く維持できる点で、またさらに低屈折率化することができる点で好ましい。また、透明性が高くできる点で好ましい。また単量体を選択することでポリマーの機械的特性やガラス転移点などを調整でき、特に構造単位Mと共重合してガラス転移点を高くすることができ、好ましいものである。

【0089】

含フッ素エチレン性単量体の構造単位としては一般式(16)：

【0090】

【化 2 6】



【0091】

(式中、X¹⁶、X¹⁷およびX¹⁸は同じかまたは異なりHまたはF；X¹⁹はH、FまたはCF₃；h1、i1およびjはいずれも0または1；Z³はH、FまたはC

1 ; R f⁶は炭素数1～20の含フッ素アルキレン基または炭素数2～100のエーテル結合を含む含フッ素アルキレン基)で示されるものが好ましい。

【0092】

なかでも構造単位Aが、式(8)：



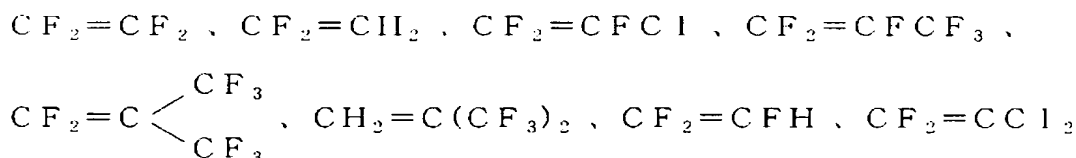
(式中、X⁴およびX⁵は同じかまたは異なりHまたはF；X⁶はH、FまたはCF₃；X⁷はH、F、ClまたはCF₃；X⁴、X⁵、X⁶およびX⁷の少なくとも1つがFまたはCF₃)で表される含フッ素エチレン性単量体が、本発明のフルオロアルキルカルボニル基含有含フッ素エチレン性単量体との共重合性が特に良好な点で好ましい。

【0093】

具体例としては、

【0094】

【化27】

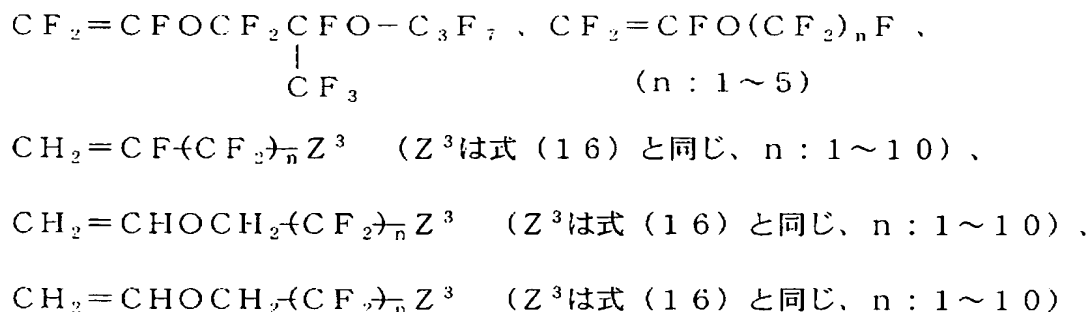


【0095】

などの単量体があげられる。そのほか

【0096】

【化28】



【0097】

などの単量体から誘導される構造単位が好ましくあげられる。

【0098】

③フッ素を有する脂肪族環状の構造単位

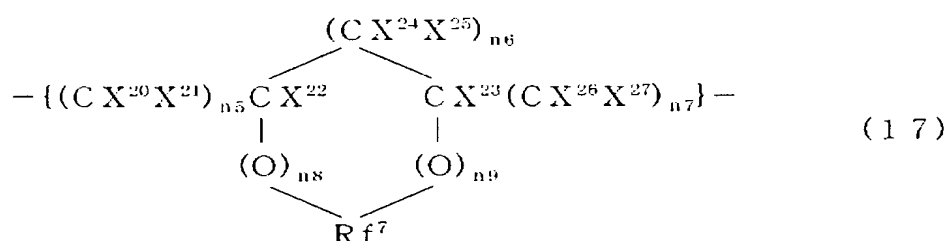
これらの構造単位を導入すると、透明性を高くでき、また、より低屈折率化が可能となり、さらに高ガラス転移点の硬化性含フッ素重合体を得られ、硬化物にさらなる高硬度化が期待できる点で好ましい。

【0099】

含フッ素脂肪族環状の構造単位としては式(17)：

【0100】

【化29】



【0101】

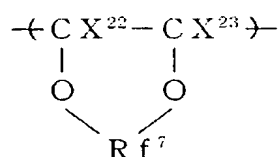
(式中、X²⁰、X²¹、X²⁴、X²⁵、X²⁶およびX²⁷は同じかまたは異なりHまたはF；X²²およびX²³は同じかまたは異なりH、F、ClまたはCF₃；Rf⁷は炭素数1～10の含フッ素アルキレン基または炭素数2～10のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；n₆は0～3の整数；n₅、n₇、n₈およびn₉はいずれも0または1の整数)で示されるものが好ましい。

【0102】

たとえば、具体例としては、

【0103】

【化30】



【 0 1 0 4 】

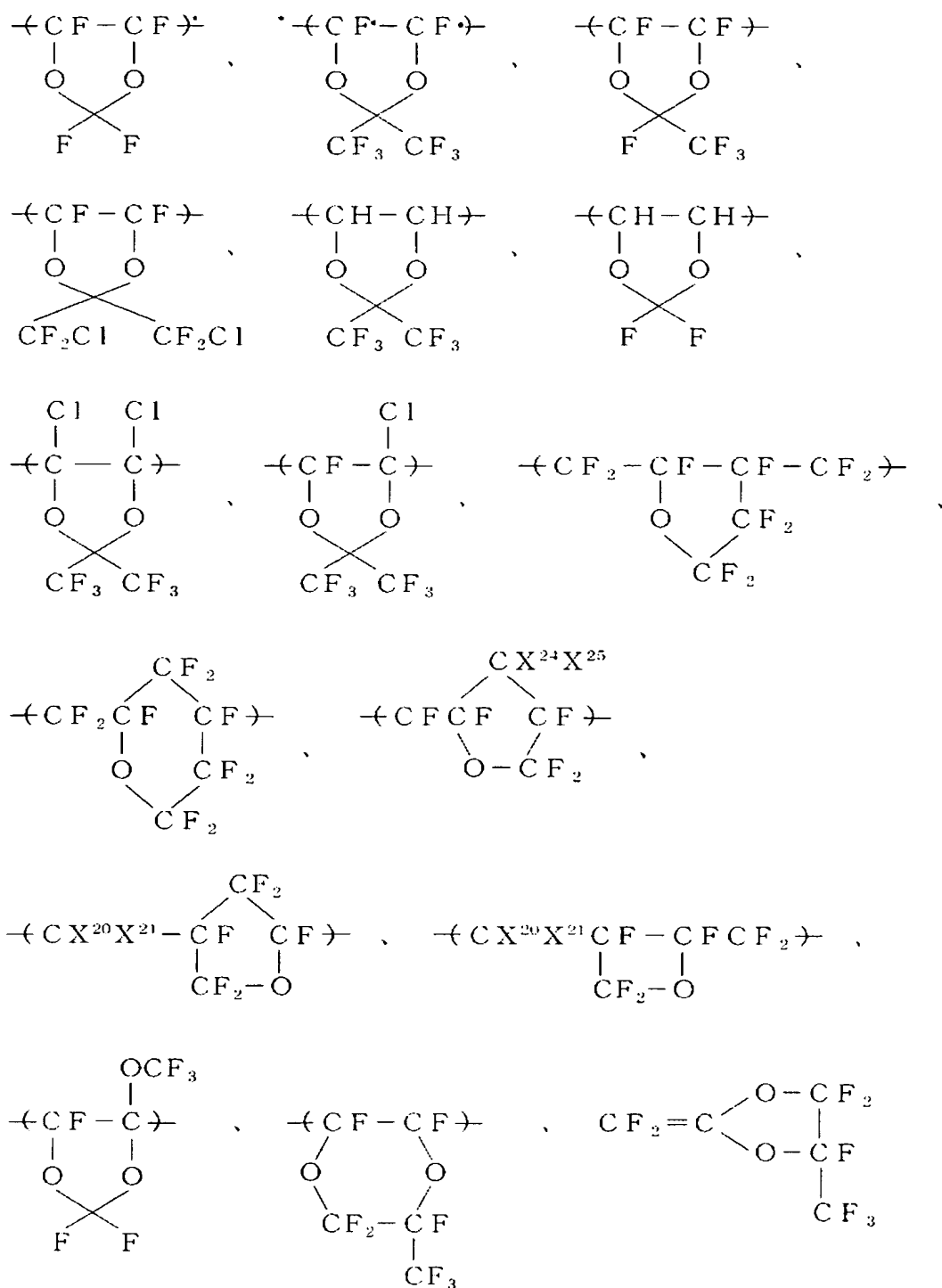
(式中、 Rf^7 、 X^{22} および X^{23} は式 (17) と同じ) で示される構造単位があげられる。

【 0 1 0 5 】

具体的には、

【 0 1 0 6 】

【化 3 1】



【0107】

などがあげられる。

【0108】

④フッ素を含まないエチレン性単量体から誘導される構造単位

屈折率を悪化（高屈折率化）させない範囲でフッ素原子を含まないエチレン性単量体から誘導される構造単位を導入してもよい。

【0109】

それによって、汎用溶剤への溶解性が向上したり、添加剤、たとえば光触媒や必要に応じて添加する硬化剤との相溶性を改善できるので好ましい。

【0110】

非フッ素系エチレン性単量体の具体例としては、

α オレフィン類：

エチレン、プロピレン、ブテン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなど

ビニルエーテル系またはビニルエステル系単量体：

$\text{CH}_2=\text{CHOR}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHOCOR}$ （R：炭素数1～20の炭化水素基）など

アリル系単量体：

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ など

アリルエーテル系単量体：

【0111】

【化32】

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OR}$ （R：炭素数1～20の炭化水素基）、

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 、

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{O}}{\text{CHCH}_2}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCH}_2\underset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{CHCH}_2}}$ など

【0112】

アクリル系またはメタクリル系単量体：

アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類のほか、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸エステル類などなどがあげられる。

【0113】

⑤脂環式単量体から誘導される構造単位

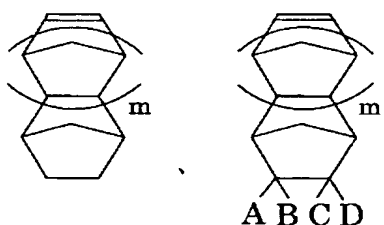
構造単位Mの共重合成分として、より好ましくは構造単位Mと前述の含フッ素エチレン性単量体または非フッ素エチレン性単量体（前述の③、④）の構造単位に加えて、第3成分として脂環式単量体構造単位を導入してもよく、それによって高ガラス転移点化、高硬度化が図られの好ましい。

【0114】

脂環式単量体の具体例としては、

【0115】

【化33】

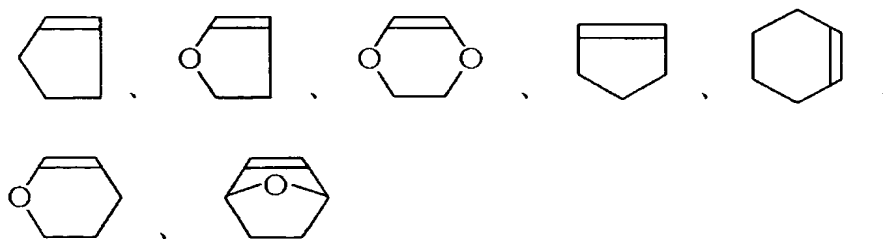


【0116】

(m は0～3の整数；A、B、CおよびDは同じかまたは異なりH、F、Cl、COOH、CH₂OHまたは炭素数1～5のパーフルオロアルキル基など)で示されるノルボルネン誘導体、

【0117】

【化34】



【0118】

などの脂環式単量体や、これらに置換基を導入した誘導体などがあげられる。

【0119】

本発明の含フッ素重合体において、構造単位Mと構造単位Aの組み合わせや組成比率は、上記の例示から目的とする用途、物性（特にガラス転移点、硬度など）、機能（透明性、屈折率）などによって種々選択できる。

【0 1 2 0】

本発明の含フッ素重合体においては、構造単位Mを必須成分として含むものであり、構造単位M自体で屈折率を低く維持し、透明性を付与する機能とカルボニル基の溶剤溶解性、基材密着性、架橋性、酸加水分解後のヘミアセタールによる溶剤溶解性、基材密着性、架橋性およびアルカリ水溶液（現像液も含む）への溶解性などを付与できる機能を併せもつという特徴をもつ。したがって本発明の含フッ素重合体は、構造単位Mを多く含む組成、極端には構造単位Mのみ（1 0 0 モル%）からなる重合体であっても透明性や屈折率や透明性を維持できる。

【0 1 2 1】

さらに、本発明の構造単位Mと共重合可能な単量体の構造単位Aとからなる共重合体の場合、構造単位Aを前述の例示から選択することによって、さらに高硬度（高ガラス転移点）や低屈折率、高透明性の含フッ素重合体とすることができる。

【0 1 2 2】

構造単位Mと構造単位Aとの共重合体において、構造単位Mの含有比率は、含フッ素重合体を構成する全単量体に対し0. 1 モル%以上であればよいが、硬化（架橋）により高硬度で耐摩耗性、耐擦傷性に優れ、耐薬品性、耐溶剤性に優れた硬化物を得るためには2. 0 モル%以上、好ましくは5 モル%以上、より好ましくは1 0 モル%以上とすることが好ましい。

【0 1 2 3】

本発明の含フッ素重合体にアルカリ溶液可溶性、水溶性などを付与するためには構造単位Mの含有比率は1 0 モル%以上、好ましくは2 0 モル%以上、さらには3 0 モル%以上含有することが好ましい。

【0 1 2 4】

本発明の含フッ素重合体は、構成単位Mの比率を増やしても屈折率が高くなったり、透明性が低下しないため、特にレジスト用途において好ましいものである

。

【0125】

またさらに上記用途など透明性を必要とする場合、構造単位Mと構造単位Aの組合せが非晶性となり得る組合せと組成を有する含フッ素重合体であることが好ましい。

【0126】

本発明の含フッ素重合体の分子量は、たとえば数平均分子量において500～1000000の範囲から選択できるが、好ましくは1000～500000、特に2000から200000の範囲から選ばれるものが好ましい。

【0127】

分子量が低すぎると、機械的物性が不十分となりやすく、特に硬化物や硬化膜が脆く強度不足となりやすい。分子量が高すぎると、溶剤溶解性が悪くなったり、特に薄膜形成時に成膜性やレベリング性が悪くなりやすい。コーティング用途としては、最も好ましくは数平均分子量が5000から100000の範囲から選ばれるものである。

【0128】

本発明の含フッ素重合体は、構造単位Mの種類、含有率、必要に応じて用いられる共重合構造単位Aの種類によって種々決定できるが、含フッ素重合体自体（硬化前）の屈折率が1.45以下であることが好ましく、さらには1.40以下、特に1.38以下であることが好ましい。

【0129】

また透明性は波長200nm以下の真空紫外領域での透明なものが好ましく、例えば、157nmの吸光度係数で $4.0\mu\text{m}^{-1}$ 以下、好ましくは $3.0\mu\text{m}^{-1}$ 以下、特に好ましくは $2.0\mu\text{m}^{-1}$ であり、F2レジスト用ベースポリマーとして好ましい。

【0130】

またさらに本発明の含フッ素重合体は、汎用溶剤に可溶であることが好ましく、たとえばケトン系溶剤、酢酸エステル系溶剤、アルコール系溶剤、芳香族系溶剤、グリコールエーテル系溶剤、グリコールエステル系溶剤の少なくとも1種に

可溶または上記汎用溶剤を少なくとも 1 種含む混合溶剤に可溶であることが好ましい。

【0131】

本発明の含フッ素重合体は、構成単位 M に相当するフルオロアルキルカルボニル基を有するエチレン性単量体、使用する場合は構造単位 A として共重合成分となる単量体を公知の方法で（共）重合することで得られる。重合方法はラジカル重合法、アニオン重合法、カチオン重合法などが利用できる。なかでも本発明のフルオロアルキルカルボニル基を有する含フッ素重合体を得るために例示した各単量体はラジカル重合性が良好で、さらに組成や分子量などの品質のコントロールがしやすい点、工業化しやすい点でラジカル重合法が好ましく用いられる。

【0132】

ラジカル重合を開始するには、ラジカル的に進行するものであれば手段は何ら制限されないが、たとえば有機または無機ラジカル重合開始剤、熱、光、あるいは電離放射線などによって開始される。重合の形態も溶液重合、バルク重合、懸濁重合、乳化重合などを用いることができる。また、分子量は重合に用いる単量体の濃度、重合開始剤の濃度、連鎖移動剤の濃度、温度などによって制御される。共重合体組成は仕込み単量体の単量体組成により制御可能である。

【0133】

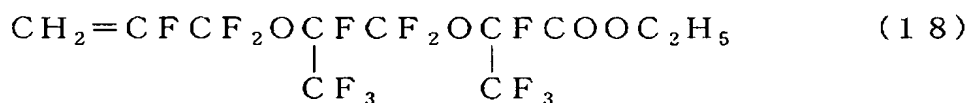
【実施例】

実施例 1

還流冷却器、滴下漏斗、温度計、攪拌装置、冷却装置を備えた 500 ml 容のガラス製 4 ツ口フラスコに、9, 9-ジヒドロ-2, 5-ビストリフルオロメチルー 3, 6-ジオキサ-8-ノネン酸エチル（式（18）の化合物）22.5 g

【0134】

【化 3 5】



【0135】

と、パーフルオロエチルアイオダイド 49.2 g、ジエチルエーテル 200 ml を加え、 -78°C に冷却した。

【0136】

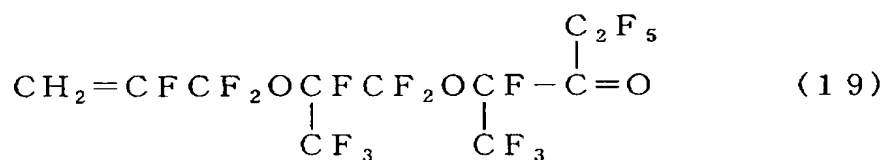
温度を保ちながら、1 モル／リットルのメチルリチウム溶液（ジエチルエーテル溶液）110 ml を滴下漏斗を用いて6時間かけてゆっくり滴下した。滴下終了後2時間 0°C にて攪拌を続けた後、飽和塩化アンモニウム溶液約1 リットル中に投入した。

【0137】

エーテル抽出により有機層を抽出した。エーテル層を水洗後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した後、無水硫酸マグネシウムを除き、エーテルを留去した。得られた反応混合物をシリカゲルを固定相にしたカラムクロマトグラフィー（移動相ヘキサン：酢酸エチル＝25：1）に供することにより、98%純度の式（19）のパーフルオロエチルカルボニル基含有の含フッ素単量体15.0 gを単離した（収率57%）。

【0138】

【化36】



^{19}F NMR (CDCl_3): δ -74.0 (2F, m, OCF_3), -77.5- 80.0 (2F, m, OCF_3) -79.8 (3F, s, CF_3), -81.1 (3F, s, CF_3), -82.4 (3F, s, CF_3), -120.6 (2F, m, CF_2CF_3), -123.1 (1F, m, $\text{CH}_2=\text{CF}$), -138.2 (1F, m $\text{OCFC}=\text{O}$), -146.1 (1F, m, OCFCF_2).

^1H NMR (CDCl_3): δ 5.15- 5.35 (2H, m $\text{CH}_2=\text{CF}$).

IR分析 (cm^{-1}) : 1790 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)、1695 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$),

【0139】

【発明の効果】

本発明によれば、フルオロアルキルカルボニル基含有し、さらに重合性の良好

な炭素－炭素二重結合を有する新規な含フッ素エチレン性単量体、および該単量体を構造単位とする新規な含フッ素重合体を提供することができる。

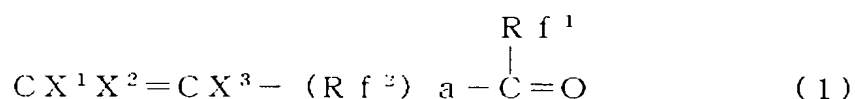
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 フルオロアルキルカルボニル基含有し、さらに重合性の良好な炭素-炭素二重結合を有する新規な含フッ素エチレン性単量体、および該単量体を構造単位とする新規な含フッ素重合体を提供する。

【解決手段】 式(1)：

【化1】



(式中、 X^1 および X^2 は同じかまたは異なりHまたはF； X^3 はH、F、Clまたは CF_3 ； Rf^1 は炭素数1～20のパーフルオロアルキル基； Rf^2 は炭素数1～40の含フッ素アルキレン基または炭素数1～100のエーテル結合を有する含フッ素アルキレン基；aは0または1)で表される含フッ素エチレン性単量体、および該単量体を(共)重合して得られる含フッ素重合体。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 1 - 0 4 9 2 4 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 5 3]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 2 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中崎西 2 丁目 4 番 1 2 号 梅田センタービル

氏 名

ダイキン工業株式会社